Über die Diäthylderivate des Äthylen-, Propylen- und Trimethylendiamins sowie deren Oxydationsprodukte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Johannes Rossmann

aus Leipzig.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1904.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seiner vielgeliebten Mutter

und dem Andenken

seines teuren unvergeßlichen Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0124

Einleitung.

Das Äthylendiamin

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$$

wurde von A. W. Hofmann[1] nach der von ihm angegebenen allgemeinen Methode zur Darstellung von Aminen durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenbromid erhalten. Ebenso ließ Cloëz[2] Ammoniak auf Äthylenbromid einwirken, ohne aber die Produkte eingehender zu untersuchen. Nach der von Kraut[3] verbesserten Darstellungsmethode erhitzt man Äthylenbromid und wässeriges Ammoniak fünf Stunden auf 115—120°, dampft den Rohrinhalt bis zur Krystallisation ein und fällt mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohol. Das ausgeschiedene bromwasserstoffsaure Salz wird mit Alkohol nachgewaschen und durch Destillation mit gepulvertem Ätznatron zerlegt. Der Siedepunkt der wasserfreien, über Natrium destillierten Verbindung liegt bei 116,5°. Das Äthylendiamin läßt sich leicht in Derivate desselben überführen.

[1] Ber. 4, 666.

[2] J. 1853, 468.

[3] Ann. 212, 254.

Das Propylendiamin

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 \end{array}$$

wurde auch von Hofmann[1] dargestellt. Das Propylenbromid verhält sich dem Ammoniak gegenüber genau so wie das Äthylenbromid. Es werden größere Mengen von Propylenbromid mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak 3—4 Tage lang bei 100° in emaillierten Digestoren digeriert, bis sich auf Zusatz von Wasser zu einer herausgenommenen Probe kein Propylenbromid abschied. So erhält man zuletzt, nachdem auf einem Wasserbade in einer Retorte über festen Ätzkali der Alkohol und das Ammoniak abgedampft ist, eine ölige Flüssigkeit, die, wenn wasserfrei, bei 119—120° siedet. Auch von diesem Propylendiamin wurden zur näheren Untersuchung die verschiedensten Salze hergestellt.

Das Trimethylendiamin

$$CH_2 < \begin{array}{l} CH_2 NH_2 \\ CH_2 NH_2 \end{array}$$

bildet sich leichter als die erwähnte isomere Verbindung. E. Fischer und Koch[2] stellten dasselbe dar, indem sie 1 Gewichtsteil Trimethylenbromid und 8—9 Gewichtsteile bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniak bei Zimmertemperatur stehen ließen. Nach

[1] Ber. 6, 308.

[2] Ber. 17, 1599.

drei Tagen war in der Regel das Bromid verschwunden und die Reaktion beendet. Die gesamte alkoholische Flüssigkeit wurde nun zur Trocknen eingedampft. Zur Isolierung der Base wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit überschüssigem Alkali versetzt und die flüchtige Base abdestilliert. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert und eingeengt. Aus der stark konzentrierten Lösung schieden sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure farblose Krystalle ab, welche das Hydrochlorat

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \\ CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$$

darstellten.

Dieses salzsaure Salz wurde mit festem Kali zerlegt, wobei sich die freie Base abschied. Diese siedet, wasserfrei, bei 135—136° unter 738 mm Druck.

Lellmann und Würther[1] erhitzten 1 Volumen Trimethylenbromid mit 20 Volumen alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang auf 100°.

Alkylderivate des Äthylendiamins und seiner Homologen sind noch wenig bekannt. Von den entsprechenden sekundären Diaminen wurden die Dimethyl- und Diäthylverbindungen dargestellt.

Das Dimethyläthylendiamin

$$\begin{matrix} CH_2 NH CH_3 \\ | \\ CH_2 NH CH_3 \end{matrix}$$

ist von Schneider[2] mittels der Benzolsulfonverbindung

[1] Ann. 228, 227.

[2] Ber. 28, 3074.

dargestellt worden. Er geht vom Dimethyläthylendibenzolsulfamid aus.

Zur Darstellung dieses letzten Körpers wurden 100 g Äthylendibenzolsulfamid

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2NH \\ C_6H_5SO_2NH \end{matrix}\!\!>\!C_2H_4$$

in geringem Überschuß von Natronlauge gelöst und mit 90 g Jodmethyl und etwa 50 g Alkohol am Rückflußkühler erwärmt. Man verjagt sodann den Alkohol und wäscht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, wobei das Dimethyläthylendibenzolsulfamid als ein weißer kristallisierter Körper hinterbleibt, dessen Schmelzpunkt bei 131° gefunden wurde. Sodann wurde diese Benzolsulfonverbindung mit rauchender Salzsäure gespalten, das Produkt alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destilliert. Nach dem Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillats hinterblieb das salzsaure Dimethyläthylendiamin

$$\begin{matrix} CH_2NH\cdot CH_3HCl \\ | \\ CH_2NH\cdot CH_3HCl, \end{matrix}$$

woraus durch Destillieren mit Ätzkali die freie Base erhalten wurde.

Das Diäthyläthylendiamin

$$\begin{matrix} CH_2NHC_2H_5 \\ | \\ CH_2NHC_2H_5 \end{matrix}$$

wurde zuerst von Hofmann[1] aus Äthylamin und Äthylenbromid dargestellt, indem er im Einschmelzrohr

[1] J. 1859, 386.

unter Eiskühlung die berechnete Menge Äthylamin und Äthylenbromid 12—24 Stunden lang im Wasserbade erhitzte. Der Siedepunkt der wasserfreien Base wurde bei 149—150° gefunden.

P. Schneider[1] und fast zu gleicher Zeit auch Hinsberg[2] haben neuerdings dieses Diäthyläthylendiamin aus Diäthyläthylendibenzolsulfamid, das nach der oben angegebenen Methode wie die Dimethylverbindung durch Behandeln des Äthylendibenzolsulfamid mit Natron Jodäthyl und Alkohol erhalten wurde, durch Spaltung des salzsauren Salzes des Diäthyläthylendibenzolsulfamids mit konzentrierter Salzsäure dargestellt. Die wasserfreie Base siedet bei 143—150° und ist identisch mit der von Hofmann angeführten.

Die unsymmetrische Verbindung

$$\begin{array}{l} CH_2\,NH_2 \\ | \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \end{array}$$

wurde von Ristenpart nach der Methode von Gabriel[3] erhalten.

Ein vollständig alkyliertes Äthylendiamin, das Tetramethyläthylendiamin

$$\begin{array}{l} CH_2\,N(CH_3)_2 \\ | \\ CH_2\,N(CH_3)_2 \end{array}$$

wurde von Michaels und Freund[4] durch Spaltung

[1] Ber. 28, 3076.

[2] Ann. 287, 220.

[3] Ber. 29, 2526.

[4] Ber. 30, 1385.

von Thebainjodidmethylat mit Kalilauge gewonnen und dann auch synthetisch dargestellt und zwar auf folgende Art:

Zwei Moleküle reines Dimethylamin und ein Molekül Äthylenbromid wurden im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100° erhitzt. Der kristallinische Rohrinhalt wurde mit Kalihydrat zerlegt und das überdestillierte Amin in Salzsäure aufgefangen.

Das so erhaltene salzsaure Salz wurde zur Analyse aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Ebenso wurde das Hexamethyläthylendiaminchlorid

$$C_2H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2\,CH_3\,Cl \\ N(CH_3)_2\,CH_3\,Cl \end{matrix}$$

von Paul Schneider[1] erhalten, indem er zunächst das Jodmethylat darstellte und dieses über das Hydroxyd in das Chlorid überführte.

Zu diesem Zwecke wurden 50 g Äthylendiamin in methylalkoholischer Lösung mit 24 g Jodmethyl allmählich unter Kühlung versetzt, die Flüssigkeit dann durch Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd vom Jod befreit und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert.

Nach dem Eindampfen dieser Lösung hinterblieb das Chlormethylat als ein gelblicher Sirup, der auf dem Wasserbade nicht trocken wurde, im Vakuum über Schwefelsäure aber zu einer äußerst zerfließlichen Masse erstarrte.

---

[1] Ber. 28, 3072.

Von der Trimethylenverbindung ist das Hexamethyltrimethylendiaminbromid

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,N(CH_3)_3\,Br \\ CH_2\,N(CH_3)_3\,Br \end{matrix}$$

von Roth[1] aus Trimethylenbromid und überschüssigem wässerigen Trimethylamin erhalten worden. Auch von Partheil[2] wurde dieser Körper erhalten und noch ein Golddoppelsalz, sowie ein Perbromid dargestellt.

Der von Weiß[3] beschriebene Körper

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot N(CH_3)_3\,Br \\ CH_2 \cdot Br \end{matrix}$$

konnte von Partheil[4] nicht wieder erhalten werden.

Die freien tetraalkylierten Basen sind sämtlich nicht in freiem Zustande bekannt und auch die Derivate derselben nur ungenügend untersucht.

Es wurde mir von Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Aufgabe gestellt, solche Basen, beziehentlich die Einwirkung von Äthylenbromid und seinen Homologen auf sekundäre Amine einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Diese Einwirkung ging sehr glatt schon bei Wasserbadtemperatur vor sich und führte leicht zu den gesuchten Körpern. Die von mir erhaltenen freien Basen bildeten farblose Flüssigkeiten, die bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierten und sich in Wasser leicht lösten. Sie haben stark alkalische

[1] Ber. 14, 1351.
[2] Ann. 268, 179.
[3] Ber. 14, 1351.
[4] Ann. 268, 177.

Reaktionen und bilden leicht gut kristallisierte Salze und Doppelsalze. Namentlich kristallisieren die Pikrate und die Platin- und Golddoppelsalze gut. Sie vereinigen sich sehr leicht mit Jodmethyl, wodurch gut kristallisierte Körper entstehen. Die entsprechenden Chlormethylate bilden auch sehr gut krystallisierte Doppelsalze.

Die Versuche, Chlor oder Brom in die Basen einzuführen, ergaben keine positiven, greifbaren Erfolge.

Von großem Interesse war es nun, festzustellen, wie die Basen sich zu den verschiedenen Oxydationsmitteln verhalten; diese Aufgabe beschäftigte mich am längsten. Ich wandte zur Oxydation Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure an.

Das erstgenannte Oxydationsmittel führte auch bei den mannigfaltigsten und vielfach veränderten Versuchen nicht zu faßbaren neuen Körpern.

Auch die Versuche mit gewöhnlicher verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung verliefen resultatlos. Dagegen wirkte die von Merck dargestellte 30 %ige Wasserstoffsuperoxydlösung leicht ein.

Beim Zusatz dieses Wasserstoffsuperoxyds zu der wässerigen Lösung tertiärer Basen trat sofort starke Erwärmung ein und beim sehr vorsichtigen Eindampfen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade oder beim Verdunsten im Absaugeexsikkator schied sich ein kristallinischer Körper aus. Dieser, eine gelbgefärbte, kristallinische Masse, war jedoch so hygroskopisch an der Luft, daß ich ihn nicht für die Analyse benutzen konnte. Es galt nun, von diesen Oxydationsprodukten beständige, gut krystallisierte Salze darzustellen, was mir auch gelang.

Zunächst war wohl anzunehmen, daß bei dieser Reaktion der Sauerstoff oxydierend auf eine oder zwei CH_2-Gruppen einwirken würde und Körper von folgender Konstitution entständen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO \cdot N(C_2H_5)_2 \end{array}$$

oder:

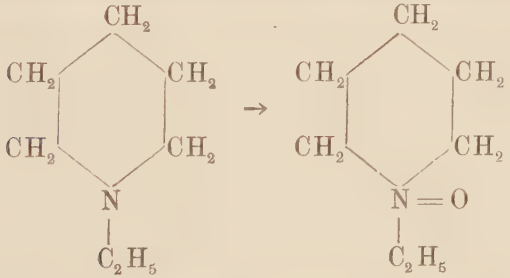
$$\begin{array}{l} CO \cdot N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CO \cdot N(C_2H_5)_2. \end{array}$$

Dieser Annahme aber widersprachen die ausgeführten Analysen.

Es war nun noch eine Art der Wirkung des Wasserstoffsuperoxyd möglich.

M. Auerbach und R. v. Wolfenstein[1] ließen dieses Oxyd auf N-Methyl- und N-Äthylpiperidin einwirken.

Hierbei verlief die Reaktion so, daß ein Molekül der Base ein Atom Sauerstoff aufnahm und so der dreiwertige Stickstoff in den fünfwertigen überging:



Um nun die allgemeine Gültigkeit dieser Reaktion zu zeigen, haben Wernike und Wolfenstein[2] Wasser-

[1] Ber. 32, 2507.

[2] Ber. 31, 1551.

stoffoxyd auf N-Propyl-, Isoamyl- und Benzylpiperidin einwirken lassen und auch hierbei die erwarteten Aminooxyde erhalten.

Ebenso haben Bamberger und Tschirmer[1] die Reaktion auf tertiäre alkylierte Anilinbasen übertragen, die auch hier zu den analogen Oxyden führte. Das Dimethylanilin

$$C_6H_5N(CH_3)_2$$

wurde zum Beispiel so in das Dimethylanilinoxyd

$$C_6H_5 \cdot NO(CH_3)_2$$

übergeführt.

Scheint so einerseits diese Reaktion allgemeine Gültigkeit für tertiäre Basen zu besitzen, so haben Wernike und Wolfenstein doch anderseits die Grenze ihrer Anwendbarkeit festsetzen können. Substituiert man nämlich die Alkylgruppe durch Acetylreste, so versagt die Reaktion vollkommen. Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf solche Verbindungen nicht mehr ein. Während also Methyl-, Propyl-, Benzyl- und Äthylpiperidin ein Sauerstoffatom des Wasserstoffsuperoxyds mit Leichtigkeit binden können, erfahren nach den Versuchen von Wernike und Wolfenstein Formyl-, Acetyl- und Benzoylpiperidin keine derartige Oxydation. Diese Untersuchung bildet auch einen Beitrag zu der Menschutkin'schen Hypothese[2], daß die Nähe einer sauren Gruppe den dreiwertigen Stickstoff verhindert, in den fünfwertigen Zustand überzugehen.

[1] Ber. 32, 342.

[2] Ber. 28, 1406.

Die genannten Aminooxyde[1] bilden eine vollkommene Analogie zu den Arsin-, Stibin-, Phosphinoxyden, die schon lange bekannt sind. Für diese Aminooxyde ist also in der oben erwähnten Reaktion eine Darstellungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit gegeben. Trialkylphosphine nehmen Sauerstoff schon mit Leichtigkeit aus der Luft auf, um in die Oxyde überzugehen. Bei Triphenylphosphin findet der Übergang ebenfalls leicht statt, zum Beispiel durch Chlor, Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd oder Salpetersäure, wie Michaelis und La Coste[2] gezeigt haben, und ebenso läßt sich auch das Triphenylarsin leicht oxydieren.

Entsprechend der geringen Verwandtschaft des Stickstoffs zu Sauerstoff, ist bei diesen ein energisch oxydierender Körper nötig, wie es das Wasserstoffsuperoxyd ist.

Im übrigen aber stimmen die Verbindungen des Stickstoffs vollständig mit den entsprechenden der anderen Nichtmetalle überein, wie folgende Formeln zeigen:

Propylpiperidinoxyd — Propylpiperidin

$$C_5H_{10}N\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown C_3H_7\end{matrix} \rightarrow C_5H_{10}N=C_3H_7$$

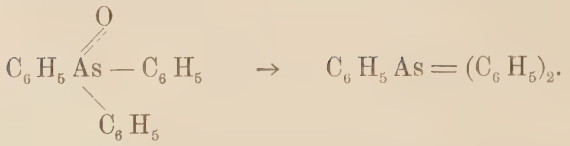
Triphenylphosphinoxyd — Triphenylphosphin

$$C_6H_5P\begin{matrix}\diagup O\\ -C_6H_5\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} \rightarrow C_6H_5P=(C_6H_5)_2$$

[1] Ber. 21, 2058.

[2] Ber. 18, 2118.

Triphenylarsinoxyd Triphenylarsin

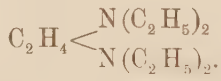


Der Sauerstoff ist in diesen Verbindungen verschieden fest gebunden:

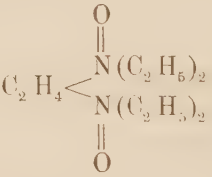
Das Triphenylphosphinoxyd läßt sich nicht mehr reduzieren, das Triphenylarsinoxyd leicht, zum Beispiel durch Zinn und Salzsäure, das Aminoxyd am leichtesten.

Nach diesen Erfahrungen war es nicht unwahrscheinlich, daß auch bei den von mir dargestellten tertiären Basen das Wasserstoffsuperoxyd Aminooxyde erzeugt hatte.

In der Tat führten alle von mir ausgeführten Analysen zu Körpern, die dieser Reihe angehören. Es ergab also zum Beispiel die tertiäre Äthylbase



Zahlen, die zu der Formel des Oxyds



führten.

Zuletzt beschäftigte ich mich noch mit der Einwirkung von verdünnter und konzentrierter Salpetersäure auf die von mir dargestellten tertiären Basen.

Mit verdünnter Säure erhielt ich nur das entsprechende salpetersaure Salz.

Bei den mannigfaltigen abgeänderten Versuchen mit konzentrierter Salpetersäure erhielt ich verschiedene weiße kristallinische Körper, deren Natur nicht sicher festgestellt werden konnte. Wahrscheinlich sind dieselben nur als unreines Diäthylendiäthyldiamin anzusehen, so daß zwei C_2H_5-Gruppen durch zwei Wasserstoffe ersetzt wurden.

Experimenteller Teil.

Äthylentetraäthyldiamin.

$$\begin{array}{l} CH_2\,N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \end{array}$$

Darstellung: Äquimolekulare Mengen Äthylenbromid und Diäthylamin wurden im geschlossenen Rohr 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Durch Behandeln des kristallinischen Reaktionsprodukts mit Kalihydrat wurde die freie Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen, mit Kalihydrat getrocknet und bei gewöhnlichem Druck der Fraktionierung unterworfen. Es wurden die von 185—195° siedenden Anteile aufgefangen.

Die Base ist in völlig reinem Zustand ein wasserhelles, halogenfreies Öl mit sehr stark basischen Eigenschaften und siedet bei 190°.

Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig leicht löslich und bildet sehr leicht Salze. Es wurden folgende dargestellt:

Salzsaures Salz.

$$\begin{array}{l} CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot HCl \\ | \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot HCl. \end{array}$$

Die Base wurde in Wasser gelöst, verdünnte Salzsäure zugesetzt, diese Lösung auf dem Wasser-

bade eingeengt und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°.

Das Salz ist hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

Chlorbestimmung:

0,1100 g Substanz ergaben 0,1278 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 28,97 %.	28,72 %.

Platindoppelsalz.

$$\begin{matrix} CH_2\,N\,(C_2H_5)_2\,HCl \\ | \\ CH_2\,N\,(C_2H_5)_2\,HCl \end{matrix} \diagdown\!\diagup PtCl_4$$

Die Base wurde in Wasser gelöst und mit 10 %iger Platinchloridlösung versetzt; es fiel das Doppelsalz in schönen kleinen rötlichen Kristallen aus, die aus salzsäurehaltigem heißen Wasser umkristallisiert wurden. Das Salz enthielt kein Kristallwasser, schmolz bei 220° und war schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Alkohol und Salzsäure.

Platinbestimmung:

0,5206 g Substanz ergaben 0,1750 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 33,39 %.	33,60 %.

Golddoppelsalz.

$$\begin{matrix} CH_2\,N\,(C_2H_5)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 \\ | \\ CH_2\,N\,(C_2H_5)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 \end{matrix}$$

In genau derselben Weise wie das Platindoppelsalz wurde diese Verbindung mit Chlorgoldlösung gewonnen.

Die schönen hellgelben Nadeln zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Platinverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Goldbestimmung:

0,3314 g Substanz ergaben 0,1528 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 46,24 %	46,10 %

Pikrat.

$$\begin{array}{l} CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3\,OH \\ | \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3\,OH \end{array}$$

Am besten wurde die Base in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sofort eine starke kristallinische Fällung eintrat. Das Pikrat wurde aus viel heißem Eisessig umkristallisiert, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und zuletzt über Natronkalk getrocknet. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig schwierig löslich und schmilzt zwischen 225 und 230°.

Stickstoffbestimmung:

0,1610 g Substanz ergaben 25,3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C und 737 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,77 %	17,67 %

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,0825 g Substanz ergaben 0,1276 g CO_2 und 0,0043 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,80 %	42,18 %
H = 4,76 %.	5,21 %.

Jodmethylat des Tetraäthyläthylendiamins.

$$\begin{array}{l} CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3\,J \\ | \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3\,J. \end{array}$$

Darstellung: Jodmethyl wurde im Überschuß direkt mit der Base ohne Verdünnungsmittel vermischt. Das Gemisch trübte sich zunächst, wurde ölig und erstarrte zuletzt unter starker Erwärmung und Stoßen zu einer gelblich-weißen Masse, die sich in Wasser löste und beim Eindampfen als weißer, kristallinischer Körper zurückblieb.

Das gebildete Jodmethylat wurde am besten aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Diese Anlagerung wurde auch in ätherischer Lösung versucht, wobei sich dasselbe Produkt ergab, nur lieferte der erste Versuch bessere Ausbeute. Das Jodmethylat schmilzt bei 220°, ist löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, in absolutem Alkohol dagegen schwer löslich, ebenso in Äther.

Jodbestimmung:

0,1960 g Substanz ergaben 0,2020 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 55,50 %.	55,71 %.

Umwandlung des Jodmethylats in Chlormethylat.

$$\begin{array}{l} CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3Cl \\ | \\ CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3Cl. \end{array}$$

Dies Chlormethylat wird dadurch erhalten, daß man das Jodmethylat in wässeriger Lösung mit überschüssigem Chlorsilber so lange kocht, bis das Filtrat jodfrei ist. Die farblose Lösung wurde auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft, wobei weiße, stark hygroskopische Kristalle zurückblieben. Dieselben konnten aus heißem Alkohol umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 105°. Da das Chlormethylat sehr zerfließlich ist, wurde das Platindoppelsalz dargestellt und der Analyse unterworfen.

Platindoppelsalz des Chlormethylats.

$$\begin{array}{l} CH_2N(C_2H_5)_2CH_3Cl \\ | \\ CH_2N(C_2H_5)_2CH_3Cl \end{array} \Big\rangle PtCl_4$$

Man löst das erhaltene Chlormethylat in Wasser, versetzt mit einigen Tropfen verdünnte Salzsäure und gibt nun die stark verdünnte Platinchloridlösung zu. Nach einigen Minuten scheidet sich das Platindoppelsalz in feinen, rotgelb schimmernden Kristallen ab, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Es ist in Alkohol schwer löslich, löslich in Salzsäure, sowie kochendem Wasser und schmilzt bei von 240—243°.

Platinbestimmung:

0,1336 g Substanz ergaben 0,0424 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 31,85 %	31,73 %

Propylentetraäthyldiamin.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ N(C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\ N(C_2H_5)_2. \end{array}$$

Darstellung: Es wurden äquimolekulare Mengen Propylenbromid und Diäthylamin 24 Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, die freie Base mit Alkali abgeschieden, mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging hierbei zwischen 190—200° über. Die Base ist im reinen Zustande eine wasserhelle Flüssigkeit mit stark basischen Eigenschaften.

Folgende Salze wurden dargestellt:

Salzsaures Salz.

Farblose, kristallinisch, sehr zerfließliche Masse.

Golddoppelsalz.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl \cdot Au\,Cl_3 \\ | \\ CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HCl \cdot Au\,Cl_3. \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes wurde die Base in Wasser gelöst und Goldchloridlösung hinzugegeben, wobei das Golddoppelsalz sofort kristallinisch

ausfiel. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 185°.

Goldbestimmung.

0,1278 g Substanz ergaben 0,0580 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 45,49 %.	45,38 %.

Pikrat.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3\,OH \\ | \\ CH_2\ N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3\,OH. \end{array}$$

Die Base wurde in Alkohol gelöst und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zugesetzt; das Pikrat fiel sofort kristallinisch aus. Es wurde aus Eisessig umkristallisiert, mit Alkohol und Äther gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Das Salz ist löslich in heißem, schwierig löslich in kaltem Eisessig, Alkohol und Äther. Schmelzpunkt 130—135°.

Stickstoffbestimmung.

0,1562 g Substanz ergaben 24 ccm feuchten Stickstoff bei 140° C. und 743 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,39 %.	17,60 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1552 g Substanz ergaben 0,2440 g CO_2 und 0,0082 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,85 %.	42,84 %.
H = 4,96 %.	5,28 %.

Jodmethylat des Propylentetraäthyldiamins.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J \\ | \\ CH_2\ N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3J. \end{array}$$

Darstellung: Es wurde hier ebenfalls das Jodmethyl direkt mit der Base vermischt, wobei die Reaktion sehr heftig eintrat, weshalb sehr vorsichtig und unter Eiskühlung gearbeitet werden mußte. Die wässerige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und die hinterbleibende Kristallmasse mit kaltem Alkohol gewaschen. Da sie, auf Tonteller gebracht, leicht Jod abgibt, löst man sie zweckmäßig nochmals in wenig Alkohol und fällt mit Äther. Schmelzpunkt 205—207 °.

Jodbestimmung.

0,1360 g Substanz ergaben 0,1348 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 53,84 %.	53,52 %.

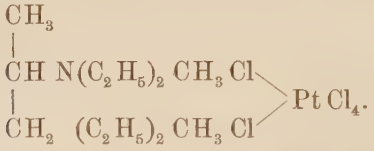
Umwandlung des Jodmethylats in Chlormethylat.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\ N(C_2H_5)_2\ CH_3\ Cl \\ | \\ CH_2\ N(C_2H_5)_2\ CH_3\ Cl. \end{array}$$

Auch hier wurde die wässerige Lösung des Jodmethylats mit frisch gefälltem Chlorsilber gekocht, die erhaltene Chlormethylatlösung filtriert und auf dem

Wasserbade eingedampft, wobei nur eine farblose, dicke und zähe Masse zurückblieb, die zur Darstellung des beständigeren Platindoppelsalzes diente.

Platindoppelsalz des Chlormethylats.



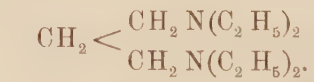
Die in Wasser gelöste sirupdicke Masse ergab mit 10 %iger Platinchloridlösung sofort eine kristallinische, gelbrote Fällung. Das Salz wurde aus heißem salzsäurehaltigen Wasser umkristallisiert und ist in kaltem und heißem Alkohol schwer löslich, ebenso in Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 235—238 °.

Platinbestimmung.

0,2042 g Substanz ergaben 0,0641 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 31,13 %.	31,39 %.

Trimethylentetraäthyldiamin.



Darstellung: Das Verfahren war genau dasselbe wie bei der Darstellung der Äthylenbase. Die Reaktion trat hier teilweise ohne Alkoholzusatz schon in der Kälte unter starker Erwärmung ein; sie zeigte in ihrem Ver-

halten überhaupt große Ähnlichkeit mit der Reaktion, wenn man Äthylenbromid auf Piperidin einwirken läßt.

Die freie Base wurde destilliert und die Fraktion von 200—210 ° aufgefangen. Sie zeigt in ihren Eigenschaften ähnliche Erscheinungen wie die beiden schon erwähnten Basen und siedet bei 205 °.

Es wurden folgende Salze dargestellt:

Salzsaures Salz.

An der Luft leicht zerfließliche Kristallmasse.

Golddoppelsalz.

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,N(C_2H_5)_2\,HCl \cdot Au\,Cl_3 \\ CH_3\,N(C_2H_5)_2\,HCl \cdot Au\,Cl_3. \end{matrix}$$

In genau derselben Weise wie die Darstellung des Golddoppelsalzes der Propylenbase vollzog sich auch die dieses Golddoppelsalzes. Seine tafelförmigen Kristalle sind von orangegelber Farbe. In Wasser und Alkohol ist es löslich. Schmelzpunkt 187—188 °.

Goldbestimmung.

0,2154 g Substanz ergaben 0,0973 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 45,49 %.	45,17 %.

Pikrat.

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH. \end{matrix}$$

Die Darstellung dieses Pikrats erfolgte in ganz ähnlicher Weise wie die der anderen pikrinsauren

Salze. Es löste sich in heißem Eisessig etwas leichter, zeigte aber sonst ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Schmelzpunkt 173—175°.

Stickstoffbestimmung.

0,1418 g Substanz ergaben 21 ccm Stickstoff bei 13° C. und 758 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,39 %.	17,41 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1146 g Substanz ergaben 0,1789 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,85 %.	42,49 %.
H = 4,96 %.	5,40 %.

Jodmethylat des Trimethylentetraäthyldiamins.

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,N(C_2H_5)_2\,CH_3J \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2\,CH_3J. \end{matrix}$$

Darstellung: Da ich bei direkter Einwirkung von Jodmethyl auf diese Base eine sehr schlechte Ausbeute erzielte, indem die Reaktion zu heftig war, wurde in diesem Falle die Base in wenig Äther gelöst und dann erst Jodmethyl zugegeben. Das Jodmethylat schied sich zuerst ölig aus, erstarrte allmählich und wurde durch Umkristallisierung aus heißem Alkohol rein erhalten. Die Kristalle wurden über Schwefelsäure getrocknet, ohne sie zu verreiben, da sie sonst Jod verlieren. In

kaltem Alkohol und Äther ist die Verbindung schwierig löslich, sie schmilzt bei 230—233° und sintert vorher bei 80—90° etwas zusammen.

Jodbestimmung.

0,1508 g Substanz ergaben 0,1496 g Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 53,84 %	53,57 %.

Umwandlung des Jodmethylats in Chlormethylat.

$$CH_2 < \begin{matrix} CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3\,Cl \cdot Au\,Cl_3 \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2 \cdot CH_3\,Cl \cdot Au\,Cl_3. \end{matrix}$$

Das in bekannter Weise erhaltene Chlormethylat ist auch hier zerfließlich und wurde daher in das beständigere Golddoppelsalz überführt.

Golddoppelsalz.

Die wässerige Lösung des Chlormethylats gab mit Goldchloridlösung sofort einen gelben kristallinischen Niederschlag. Dieser wurde aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert.

In Alkohol ist dies Goldsalz fast unlöslich.

Schmelzpunkt 258°.

Goldbestimmung.

0,1024 g Substanz ergaben 0,0450 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 44,07 %	43,94 %.

Oxydationsversuche.

Zur Oxydation der genannten Basen wurde zuerst Kaliumpermanganatlösung angewandt, doch führten wiederholte Versuche zu keinem günstigen Resultate.

Alsdann versuchte ich, die Basen mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung zu oxydieren, jedoch ebenfalls ohne positiven Erfolg.

Ich wandte nun das 30 %ige Wasserstoffsuperoxyd von Merck an und führte zuerst einen Vorversuch mit einem aromatischen Derivat des Äthylendiamins, dem Äthylendipiperidin, aus. Diese Base wurde nach Brühl[1] durch Zusammenbringen von Äthylenbromid und Piperidin dargestellt. Ohne Alkoholzusatz trat hierbei schon in der Kälte Reaktion ein. Die freie Base destillierte zwischen 260—263 °.

Zur Ausführung der Oxydation wurde die Base in die etwas verdünnte 30 %ige Wasserstoffsuperoxydlösung tropfenweise gegeben, wodurch nach kurzer Zeit weiße Kristalle entstanden. Die ganze Flüssigkeit wurde sodann noch auf dem Wasserbade eingeengt, die sich dabei ausscheidende Kristallmasse in Alkohol gelöst und mit Äther gefüllt. Schmelzpunkt 160 °.

Nun wurde auch versucht, die aliphatischen Basen mit konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösung zu oxydieren.

Die Base wurde in die etwas verdünnte 30 %ige Wasserstoffsuperoxydlösung tropfenweise eingetragen; es schieden sich jedoch hierbei direkt keine Kristalle

[1] Ber. 4, 738.

ab. Nun wurde die Lösung auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis sich gerade ein Häutchen bildete, und alsdann im Absaugeexsikkator verdunstet.

Es hinterblieb eine gelblich gefärbte kristallartige Masse, die allerdings an der Luft stark zerfließlich war und so nicht der Analyse unterworfen werden konnte. Es war deshalb nötig, auch von diesen Oxydationsprodukten beständige Salze darzustellen, was mir auch gelang.

Salzsaures Tetraäthyläthylendiaminoxyd.

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2\,HCl \\ CH_2\,N(C_2H_5)_2\,HCl. \\ \| \\ O \end{array}$$

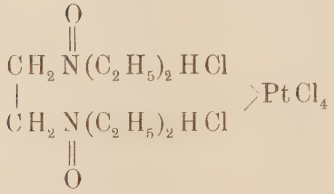
Das Oxydationsprodukt wurde in Alkohol gelöst, verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft. Es blieben große weißliche Kristalle zurück, die in kaltem Alkohol und Äther schwer löslich waren und aus heißem Alkohol umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 87 °.

Chlorbestimmung:

0,1320 g Substanz ergaben 0,1348 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 25,63 %	25,22 %

Platindoppelsalz.



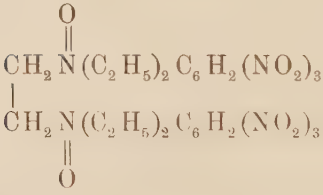
Das Oxydationsprodukt wurde in Wasser gelöst, Salzsäure und Platinchloridlösung hinzugegeben, die Lösung etwas eingedampft und sodann über Schwefelsäure verdunstet. Die rötlichen Kristalle schmelzen bei 170—175°.

Platinbestimmung:

0,1668 g Substanz ergaben 0,0522 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 31,64 %	31,29 %

Pikrat.



Das in Alkohol gelöste Oxydationsprodukt gab unter Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure sofort eine gelbe kristallinische Abscheidung. Es wurde aus heißem Eisessig umkristallisiert und ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 150—152°.

Stickstoffbestimmung:

0,2814 g Substanz ergaben 41 ccm Stickstoff bei 14° C und 746 mm Barometerstand.

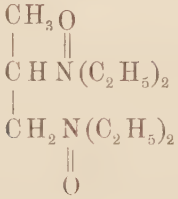
Berechnet:	Gefunden:
N = 16,91 %.	16,80 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1804 g Substanz ergaben 0,2664 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

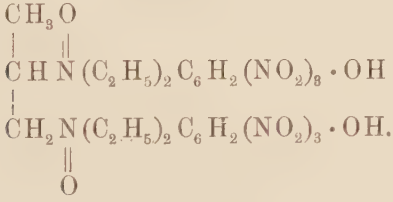
Berechnet:	Gefunden:
C = 39,86 %	40,24 %
H = 4,53 %.	4,32 %.

Tetraäthylpropylendiaminoxyd.



ist ebenfalls an der Luft zerfließlich, das pikrinsaure Salz davon am beständigsten.

Pikrat.



Auch hier wird am besten mit alkoholischer Pikrinsäure gearbeitet. Die gelben Kristalle werden aus heißem Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 148–150.

Stickstoffbestimmung:

0,1108 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 21 ° C. und 752 mm Barometerstand.

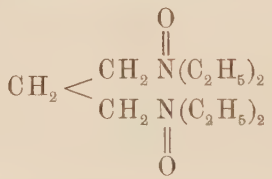
Berechnet:	Gefunden:
N = 16,56 %.	16,24 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1060 g Substanz ergaben 0,1576 g CO_2 und 0,0500 g H_2O.

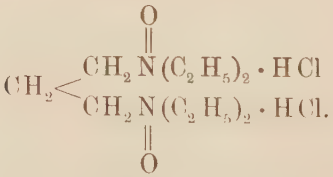
Berechnet:	Gefunden:
C = 40,83 %	40,47 %
H = 4,73 %.	5,19 %.

Tetraäthyltrimethylendiaminoxyd.



ist gleichfalls stark zerfließlich und nur in Form seiner Salze beständig.

Salzsaures Salz.



Die oxydierte Base wurde in Alkohol gelöst, Salzsäure langsam zugegeben, eingedampft und die erhaltenen Kristalle mit Alkohol und Äther gewaschen.

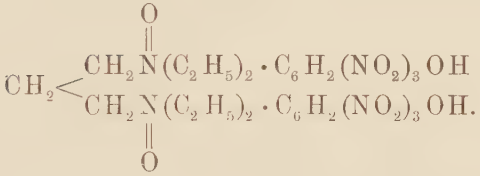
Am besten wird die Verbindung aus heißem absoluten Alkohol umkristallisiert. Die kleinen schneeweißen Nadeln färben sich sehr leicht beim Aufbewahren. Schmelzpunkt 165—170°.

Chlorbestimmung:

0,1296 g Substanz ergaben 0,1298 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,48 %.	24,76 %.

Pikrat.



Auch dieses Pikrat wurde in ganz derselben Weise erhalten wie die Pikrate der andern vorher genannten Basen. Schmelzpunkt 158—160°.

Stickstoffbestimmung.

0,2122 g Substanz ergaben 31 ccm Stickstoff bei 20° C. und 746 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,56 %.	16,35 %.

Einwirkung von Chlor und Brom.

Zum Studium der Einwirkung der Halogene auf die Basen wurde zunächst Chlorgas direkt einige Stunden im Licht in die wässerige Lösung der Äthylenbase eingeleitet, das Reaktionsprodukt sodann eingedampft, alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Auszug getrocknet und

der Verdampfungsrückstand destilliert. Das erhaltene Öl zeigte keine Halogenreaktion und ging bei 190° über, also war die Base unverändert geblieben.

Bei Einwirkung von Chlorgas bei Gegenwart eines Überträgers, zum Beispiel Eisenchlorids oder Jods, erhielt man auch zuletzt das Ausgangsmaterial wieder. Ebenso waren die verschiedenen Versuche mit Brom, in Form von Bromwasser, nicht von greifbaren Erfolgen begleitet.

Ich führte nun noch verschiedene Einwirkungsversuche von verdünnter und konzentrierter Salpetersäure auf die aliphatischen Basen aus.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure in der Kälte.

Versetzte man die Äthylenbase mit verdünnter Salpetersäure und ließ das Wasser langsam verdunsten, so erhielt man schließlich nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein Öl, das, in Alkohol gelöst und mit Äther vorsichtig versetzt, einen schönen weißen kristallinischen Niederschlag ergab, der bei 130—135° schmolz. Die Kristalle wurden sodann in Wasser gelöst und mit Platinchloridlösung versetzt: hierbei ergab sich wieder als kristallinische Abscheidung das Platindoppelsalz der ursprünglichen Base. Schmelzpunkt 220°. Mithin entsteht also in der Kälte nur das salpetersaure Salz der Base.

Einwirkung verdünnter Salpetersäure in der Wärme.

Die Base wurde auf dem Sandbade mit bedeutendem Überschuß von verdünnter Salpetersäure solange (6 bis 10 Stunden) gekocht, bis keine roten Dämpfe mehr entwichen und das Reaktionsprodukt sodann auf dem Wasserbade eingedampft, wobei zuletzt ein kristallinisches, salpetersaures Salz zurückblieb, das in Wasser und Alkohol leicht löslich war und durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in das Chlorid übergeführt wurde. Es schmolz aus heißem Alkohol umkristallisiert bei 260—265°. Die Ausbeute war nur sehr gering, indem aus 5 g Base nur 0,2 g Endprodukt erhalten wurde.

Stickstoffbestimmung:

0,0634 g Substanz ergaben 8,5 ccm Stickstoff bei 23° C und 748 mm Barometerstand, entsprechend 14,84 % N.

Dieser Versuch wurde in der Art abgeändert, daß ich das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Salpetersäure, statt es einzudampfen, mit fester Soda versetzte; das sich dabei abscheidende Öl wurde mit Äther ausgezogen, der Äther verdunstet und das zurückbleibende Öl mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende weiße, in Wasser lösliche Kristallmasse wurde zuletzt aus heißem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 250°, wobei jedoch schon bei 235° Sinterung eintrat.

Stickstoffbestimmung:

0,0984 g Substanz ergaben 11 ccm Stickstoff bei 21 ° C. und 750 mm Barometerstand, entsprechend 12,5 % N.

Chlorbestimmung:

0,1400 g Substanz ergaben 0,2310 g AgCl, entsprechend 40,78 % Cl.

Die wässerige, ausgeätherte Flüssigkeit des mit Soda alkalisch gemachten Reaktionsproduktes wurde sodann mit Alkohol versetzt, wobei das salpetersaure Natrium ausfiel; es wurde von diesem abfiltriert, die alkoholische Lösung mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, der geringe Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug verdunstet, jedoch blieb dabei keine organische Substanz zurück.

Es schlossen sich noch folgende abgeänderte Versuche an:

1 g Base wurde nur drei Stunden mit Salpetersäure auf dem Sandbade erhitzt, die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht, mit Äther ausgezogen und das zurückbleibende Öl in das salzsaure Salz verwandelt. Der Schmelzpunkt lag hier schon bei 87°. Trocknet man jedoch diese Kristalle im Trockenschrank, so schmelzen sie erst bei 160°. Die wässerige, ausgeätherte Flüssigkeit, genau wie oben weiter behandelt, lieferte ebenfalls keine organische Substanz.

Chlorbestimmung:

0,1650 g Substanz ergaben 0,2250 g AgCl, entsprechend 33,53 % Cl.

1 g Base wurde sodann 6 Stunden mit Salpetersäure auf dem Sandbade erhitzt und dann genau wie bei der dreistündigen Einwirkung weiter behandelt. Man bekam auch hier ein ähnliches Produkt wie oben.

Die ausgeätherte Flüssigkeit ergab ebenfalls nichts Organisches.

Da durch die Einwirkung der verdünnten Salpetersäure vielleicht das Diäthylendiäthyldiamin unter Oxydation eines Äthylrestes.

$$\begin{array}{l} CH_2\,NH\,C_2\,H_5 \\ | \\ CH_2\,NH\,C_2\,H_5 \end{array}$$

entstanden sein konnte, wurde dieses Produkt zunächst zur Vergleichung dargestellt: Die berechnete Menge Äthylamin und Äthylenbromid wurden unter Eiskühlung zusammengebracht und im Einschmelzrohr 12—24 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, das kristallinische Reaktionsprodukt mit KOH alkalisch gemacht, mit Äther ausgezogen, getrocknet und destilliert. Hierbei wurde das, was von 150—200° überging, in das salzsaure Salz verwandelt und aus heißem absoluten Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 250—252°.

Das salzsaure Salz des Diäthylendiäthyldiamins würde enthalten:

$$Cl = 37{,}56\,\% \text{ und}$$
$$N = 14{,}81\,\%.$$

Da jedoch die Versuche mit verdünnter Salpetersäure ziemlich resultatlos waren, auch die Ausbeute nur äußerst gering, versuchte ich zuletzt noch die Einwirkung von stärkerer Salpetersäure im Einschmelzrohr festzustellen.

Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,14 im Einschmelzrohr.

Hierbei wurden immer je 2 g des Äthylentetraäthyldiamins mit 8 g Säure vom obigen spezifischen Gewicht bei einer Temperatur von 140—150° 5 bis 6 Stunden lang im Rohr erhitzt. Von 5 Röhren hielten nur 1 oder 2 den Druck aus; ebenso gelang es mir nicht, mehr als 2 g Base auf einmal in einem Rohr zu erhitzen, ohne daß letzteres zersprang. Der hellgelb bis braun gefärbte Rohrinhalt wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert und das zurückbleibende Öl in das salzsaure Salz verwandelt. Am besten wird dieses aus heißem absoluten Alkohol umkristallisiert. Die wunderschönen, schneeweißen Nadeln schmolzen bei 250°. Ich erhielt aus 2 g Base nur zirka 0,2 g Einwirkungsprodukt.

Stickstoffbestimmung.

0,1028 g Substanz ergaben 10,5 ccm Stickstoff bei 17° C. und 759 mm Barometerstand, entsprechend 11,83 % N.

0,0522 g Substanz ergaben 5,5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 757 mm Barometerstand, entsprechend 12,01 % N.

Chlorbestimmung.

0,0762 g Substanz ergaben 0,1210 g AgCl, entsprechend 39,23 % Cl.

0,1414 g Substanz ergaben 0,2112 g AgCl, entsprechend 36,93 % Cl.

Auch diese Zahlen würden auf ein salzsaures Monoäthylendiamin hindeuten.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis in den Semestern 1900—1902 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, sage ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und die liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank.